



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 30 978.7

Anmeldetag: 10. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Farbfotografisches Kopiermaterial

IPC: G 03 C 7/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. W. Müller".

Waasmaier

Farbfotografisches Kopiermaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Kopiermaterial mit einem neuartigen Blaugrünkuppler.

5

Farbfotografische Kopiermaterialien sind insbesondere Materialien für Aufsichtsbilder oder Displays, die in aller Regel ein positives Bild aufweisen. Sie sind somit kein Aufnahmematerial wie farbfotografische Filme. Überwiegend handelt es sich dabei um negativ arbeitende Materialien.

15

Farbfotografische Kopiermaterialien enthalten üblicherweise wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht.

10

Aus US 5 686 235 sind Blaugrünkuppler bekannt geworden, die nach der Entwicklung mit dem Standardpapierentwickler CD3 Blaugrünfarbstoffe ergeben, die sich durch gute Licht- und Dunkelstabilität auszeichnen.

20

Allerdings haben diese Kuppler den Nachteil, dass die Farbstoffe in der Farbwiedergabe unzureichend sind.

25

Die Kuppler haben eine 2-Acylamino-5-phenylsulfonylmethylcarbonylamino-phenolstruktur und können an der Methylgruppe durch Alkyl und am Phenylrest durch unterschiedliche Gruppen substituiert sein.

30

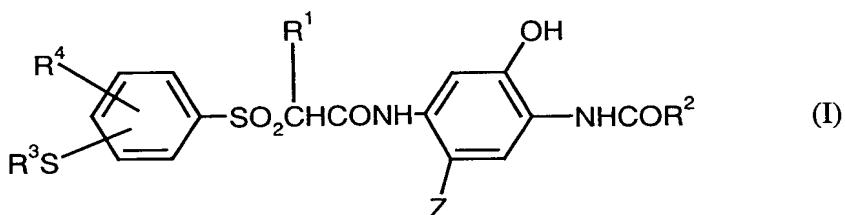
Aufgabe der Erfindung war, den vorstehend bezeichneten Nachteil zu überwinden. Überraschenderweise gelingt dies mit dem nachstehend definierten neuartigen Blaugrünkuppler. Dabei bleiben die Vorteile des vorbekannten Kupplers erhalten.

Allerdings ist die Farbwiedergabe bei sehr hohen Anforderungen, wie sie z. B. von professionellen Fotografen gestellt werden, mit den neuen Kupplern noch unbefriedigend.

5 Eine weitere Aufgabe der Erfindung war deshalb, auch diesen Nachteil zu beheben. Überraschenderweise gelingt dies mit dem nachstehend definierten neuartigen Blaugrünkuppler, wenn er zusammen mit einer geringen Menge eines Ölbildners eingesetzt wird.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht

15 wenigstens einen Ölbildner enthält, der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

20 R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^2 eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

25 R^3 eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R⁴ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

5

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

und das Gewichtsverhältnis von Ölbildner zu Blaugrünkuppler kleiner als 1 : 1 ist.

10

Vorzugsweise gelten folgende Bedeutungen:

R¹ = eine Alkylgruppe;

R² = unsubstituierte oder substituierte Phenyl-, Thienyl- oder Thiazolylgruppe;

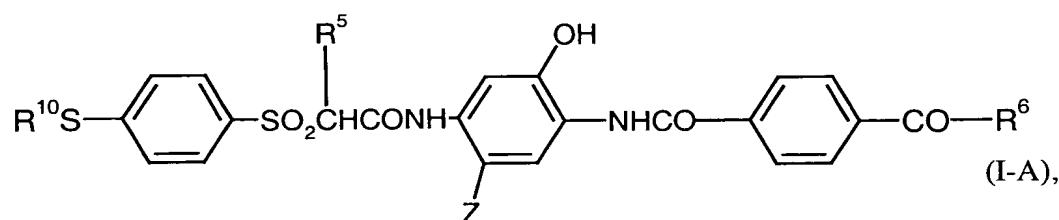
15 R³ = Alkylgruppe;

R⁴ = Wasserstoffatom;

Z = Cl;

Bei dem erfindungsgemäßen Ölbildner kann es sich um ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel und/oder ein Polymer handeln.

Besonders bevorzugt entspricht der Blaugrünkuppler der Formel



25

worin

R⁵ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R⁶ OR⁷ oder NR⁸R⁹,

R⁷ eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

5

R⁸ eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

6

R⁹ ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

10

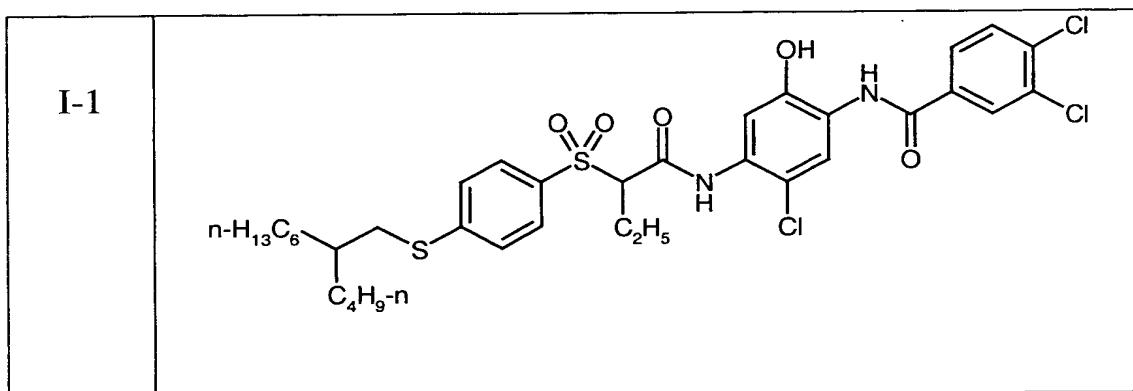
R¹⁰ eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

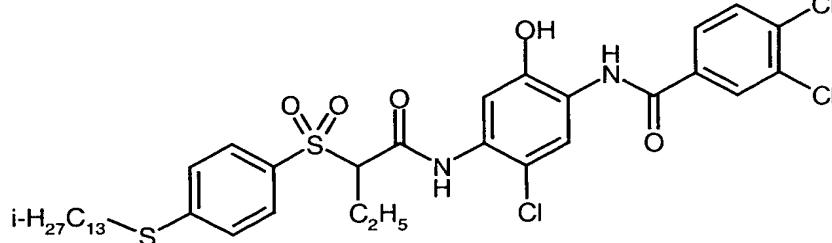
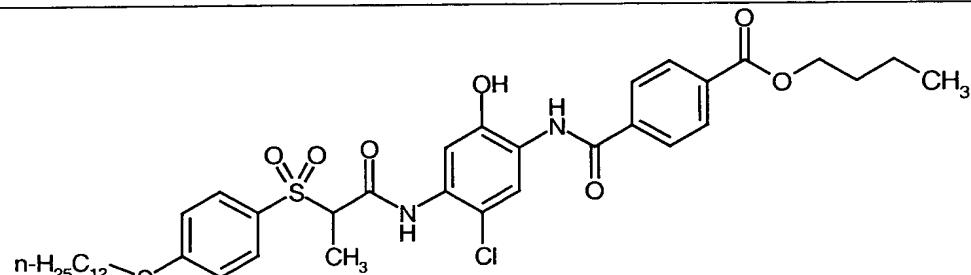
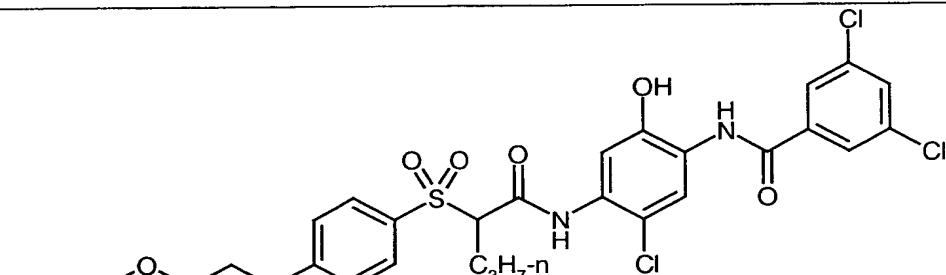
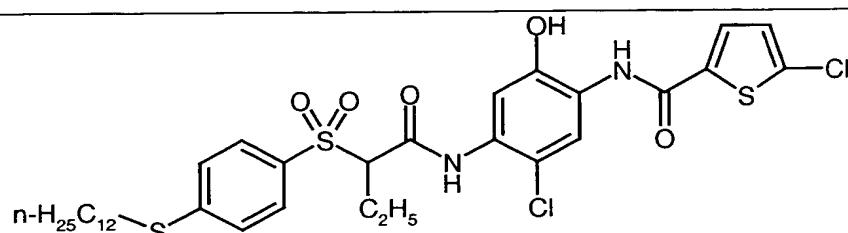
Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten

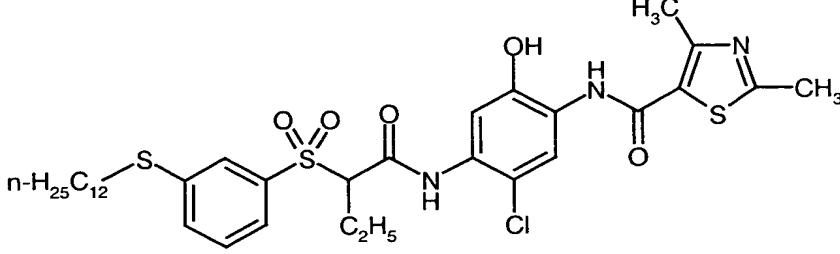
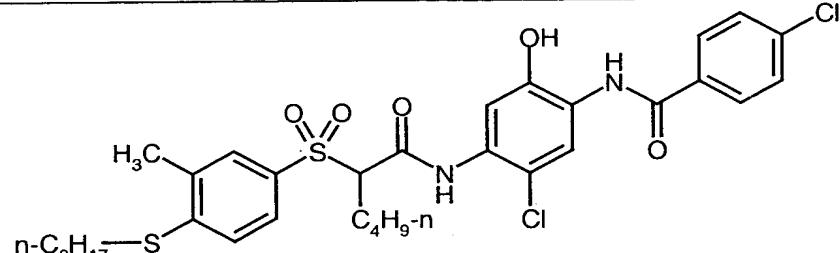
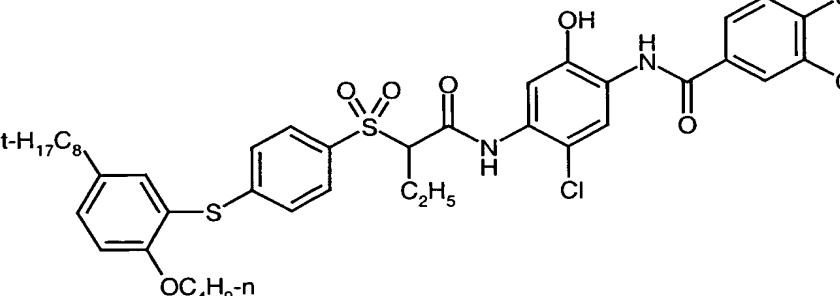
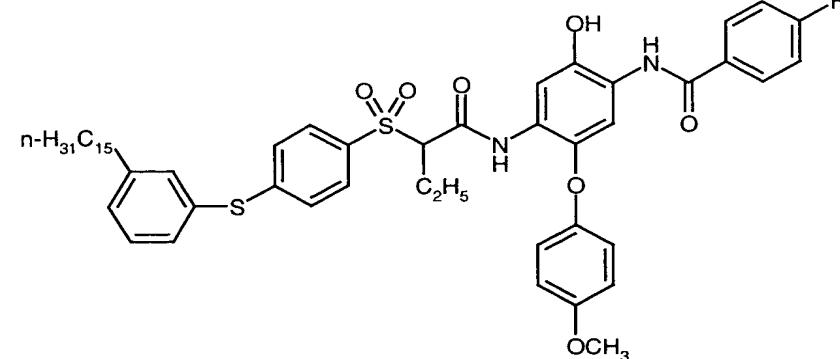
15

und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen R⁷ bis R¹⁰ in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

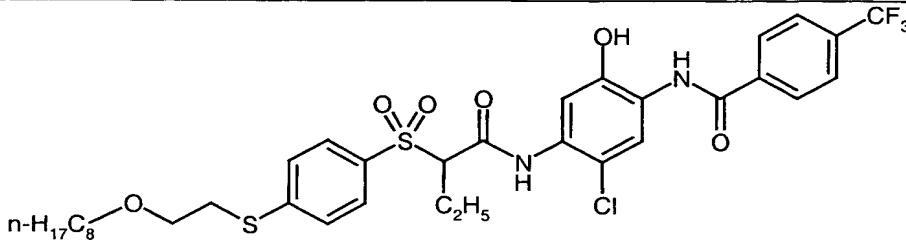
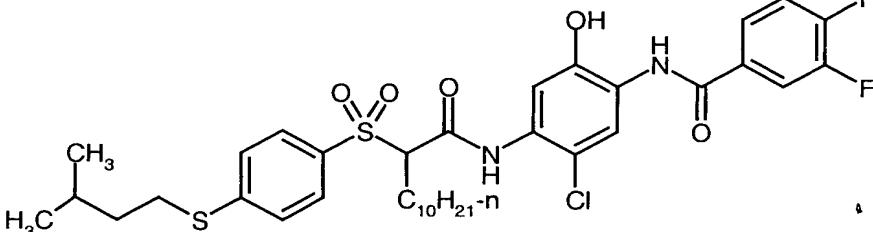
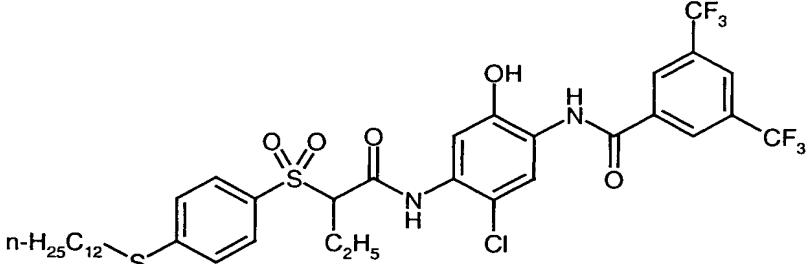
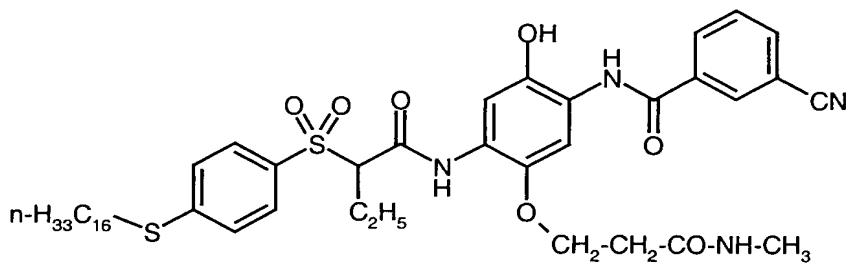
Geeignete Blaugrünkuppler sind:

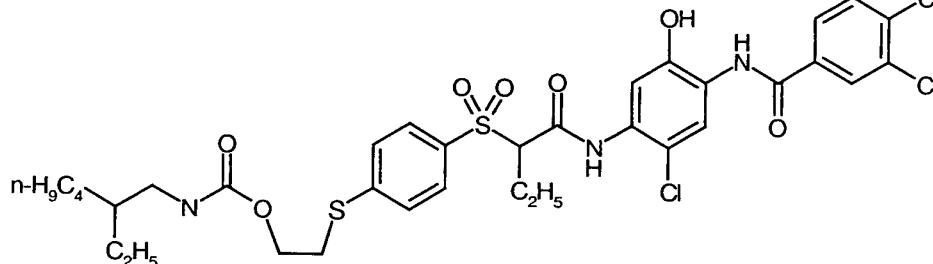
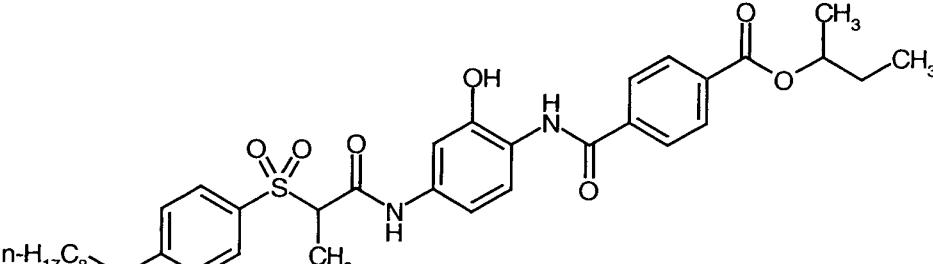
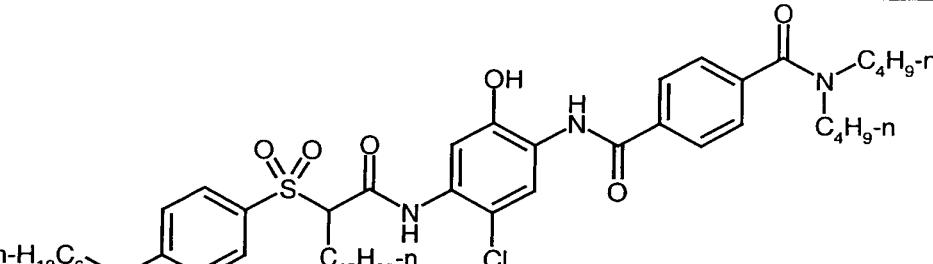
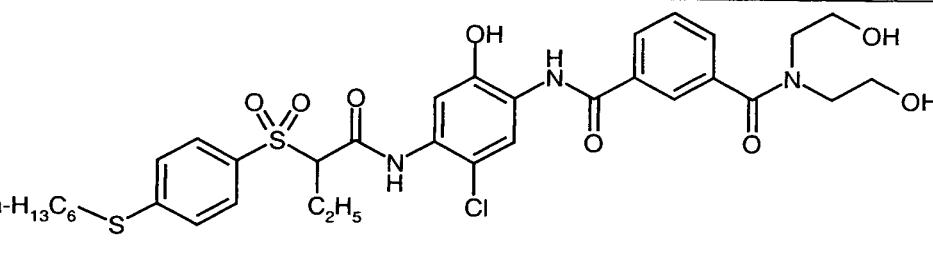


I-2	
I-3	
I-4	
I-5	

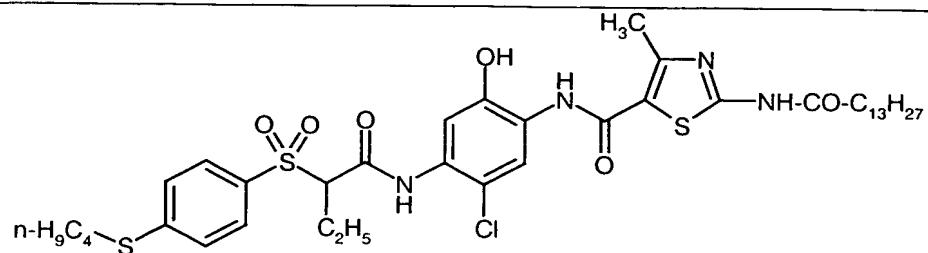
I-6	
I-7	
I-8	
I-9	

I-10	
I-11	
I-12	
I-13	

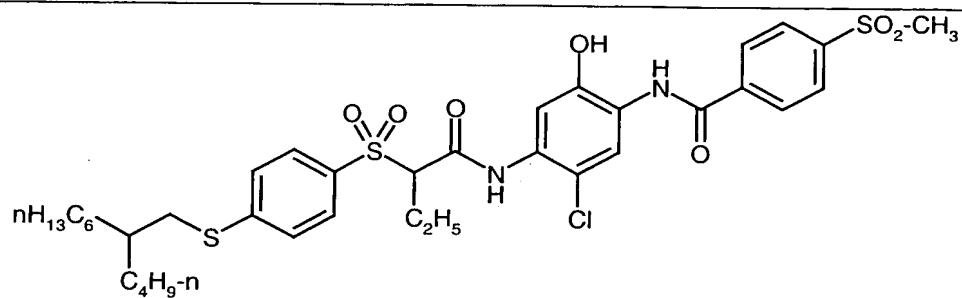
I-14	
I-15	
I-16	
I-17	

I-18	
I-19	
I-20	
I-21	

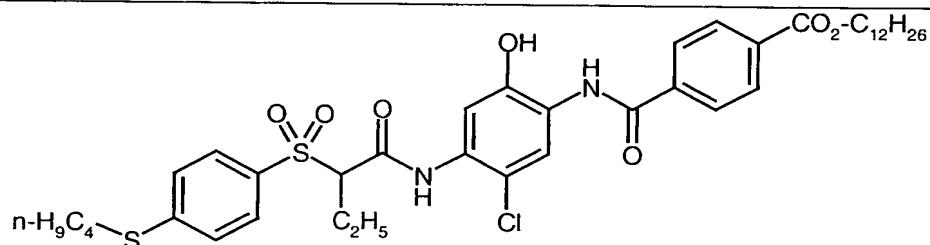
I-22



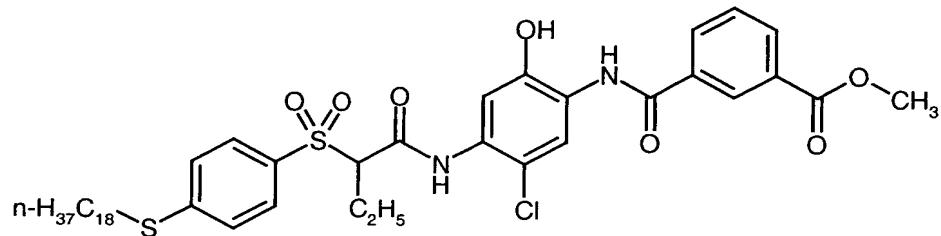
I-23



I-24



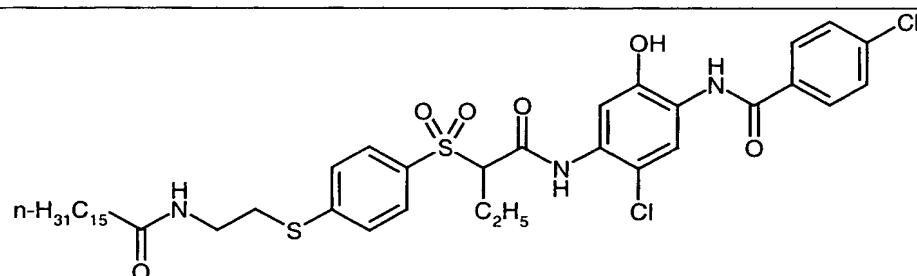
I-25



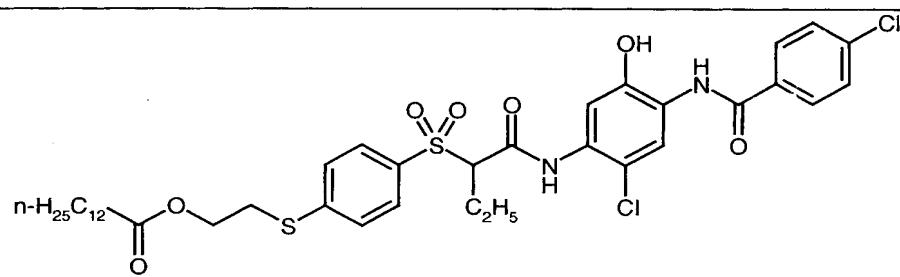
I-26	
I-27	
I-28	
I-29	

I-34	
I-35	
I-36	
I-37	

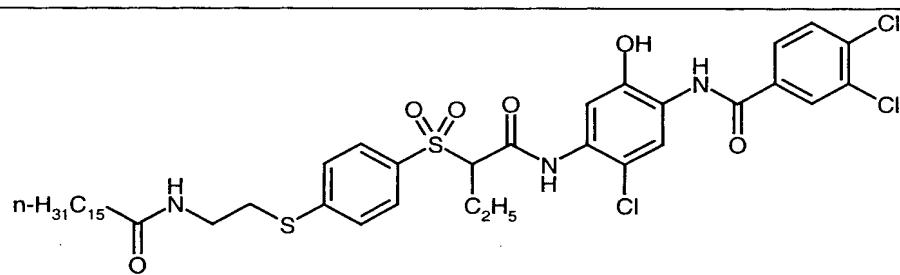
I-38



I-39

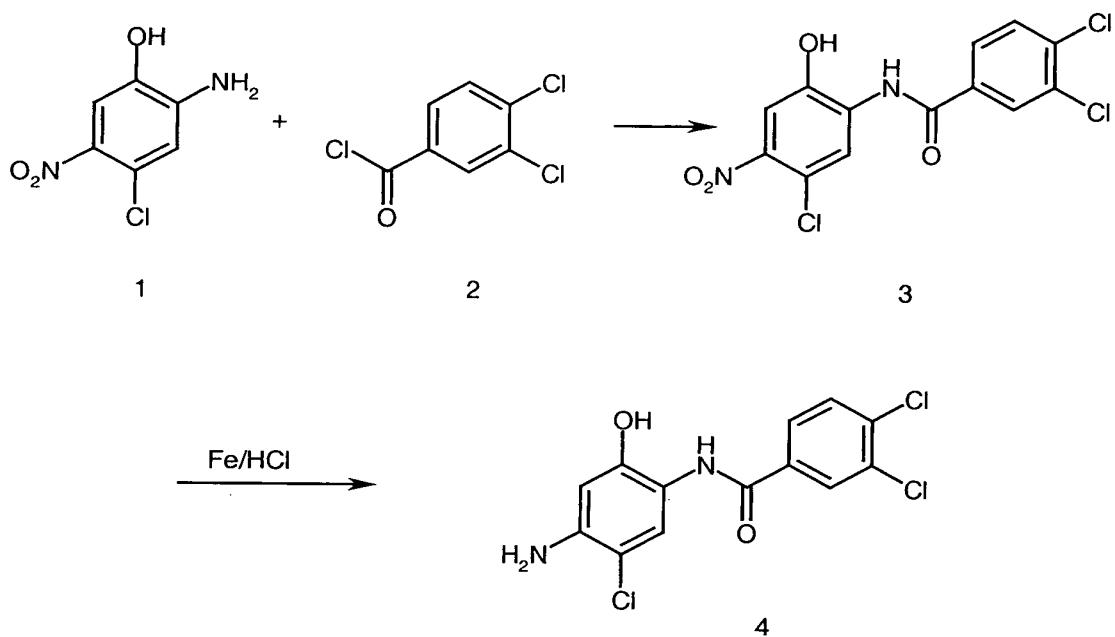


I-40



Synthese des Kupplers I-10

Synthese der phenolischen Kupplerzwischenstufe



Zu 165 g (0,87 mol) 2- Amino-4-chlor-5-nitrophenol **1** in 500 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren eine Lösung von 185 g (0,87 mol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid **2** in 50 ml N-Methylpyrrolidon zugetropft. 1 Stunde bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 60 - 65°C nachrühren. Nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Wasser versetzen und absaugen. Zweimal mit Wasser, dann zweimal mit Methanol verrühren und absaugen.

Ausbeute 310 g (98 %) **3**

15 Eine Mischung von 310 g (0,86 mol) **3**, 171 g Eisenpulver, 2,2 l Ethanol und 700 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren auf 65°C erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und innerhalb von 2 Stunden werden 750 ml konz. Salzsäure zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird 1 l Wasser zugesetzt und abgesaugt, mit 2 N Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufwasser farblos ist. Den Rückstand mit 1,5 l Wasser verröhrt, durch Zugabe von Natri-

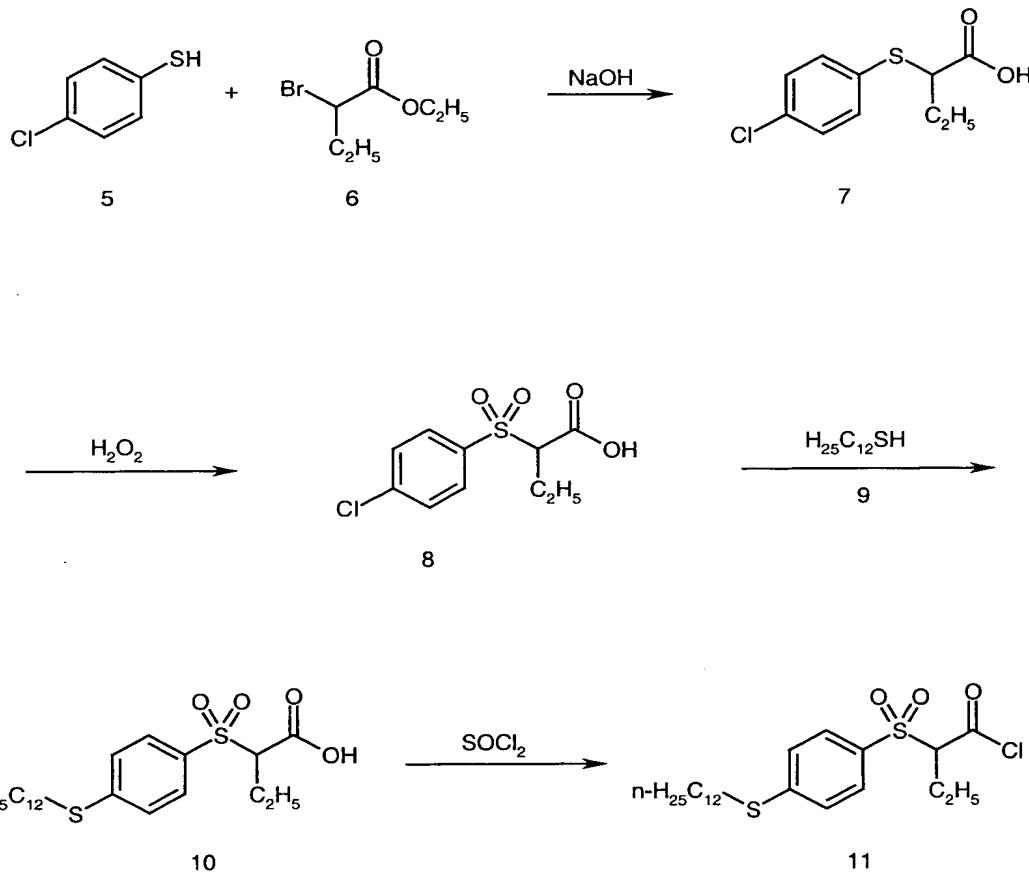
20

umacetat neutralisiert und abgesaugt. Noch zweimal mit 1,5 l Methanol verrühren und absaugen.

Ausbeute 270 g (95%) **4**

5

Synthese des Ballastrestes



Zu einer Mischung von 520 g (3,6 mol) 4-Chlorthiophenol **5** und 652 g (3,6 mol) 10
 Brombuttersäureethylester **6** in 1 l Ethanol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde
 320 g (3,6 mol) Natronlauge 45%ig zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm, die
 Temperatur wird durch Kühlen bei 75 - 80°C gehalten, anschließend wird 1 Stunde
 unter Rückfluss erhitzt. Weitere 400 g (4,5 mol) Natronlauge werden langsam zuge-
 tropft (schwach exotherm). Nach weiteren 2 Stunden Rückfluss wird abgekühlt und 1
 15 1 Wasser zugesetzt. Anschließend wird zweimal mit 250 ml Toluol extrahiert, die

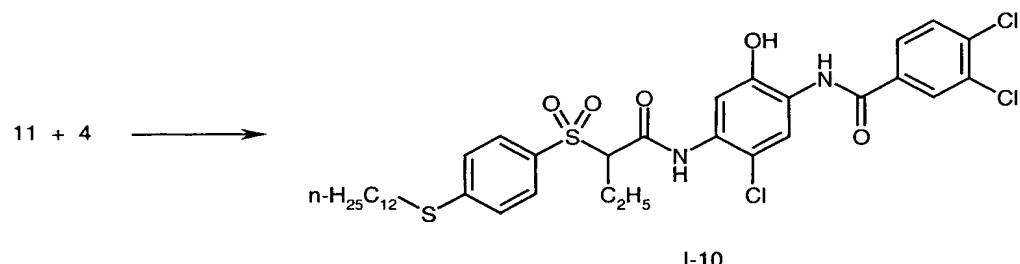
vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das viskose Öl 7 (830 g, enthält noch Toluol) wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

5 Zu einer Lösung von 830 g (3,6 mol) der Verbindung 7 und 10 ml Natriumwolfra-
mat-Lsg (20%ig) in Eisessig werden 760 ml Wasserstoffperoxid (35%ig) zugetropft:
die ersten 300 ml zunächst unter Kühlung bei 35 - 40°C, nach Entfernung der
Kühlung, die restlichen 360 ml bei 90 - 95°C. Nach Beendigung der Zugabe wird 1
Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Überschüssiges Peroxid wird durch
10 Zugabe von Natriumsulfit vernichtet. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 l Essigester
und 2 l Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase
zweimal mit je 700 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen
werden zweimal mit je 700 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum einge-
engt. Der Rückstand wird in 300 ml Essigester heiß gelöst, abgekühlt und bei begin-
15 nender Kristallisation mit 1 l Hexan versetzt. Anschließend wird kalt abgesaugt und
mit etwas Hexan nachgewaschen. Es werden 835 g (88%) der Verbindung 8 erhalten.

131 g (0,5 mol) 8 und 111 g (0,55 mol) Dodecylmercaptan 9 werden in 300 ml 2-
Propanol unter Rühren mit 90 g (1 mol) Natronlauge (45%ig) versetzt. Nach Zugabe
20 von 2,5 g Tetrabutylammoniumbromid und 2,5 g Kaliumjodid wird 11 Stunden unter
Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten werden 350 ml Wasser zugesetzt, mit ca. 60 ml
konz. Salzsäure wird auf pH 1 - 2 gestellt. Anschließend wird zweimal mit 100 ml
Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils
150 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit 500
ml Hexan verrührt und bei 0 - 5°C abgesaugt. Nach Umkristallisation aus 500 ml
25 Hexan / Essigester (10 : 1) erhält man 177 g 10 (82%, Fp.: 82°C).

128 g (0,3 mol) 10 und 1 ml Dimethylformamid werden in 300 ml Toluol auf 65°C
erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 75 ml (1 mol) Thionylchlorid innerhalb 1
30 Stunde zugetropft. Nach weiteren 5 Stunden wird im Vakuum eingeengt. Das hoch-
viskose Öl (11, 134 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese des Kupplers I-10



5

Zu 66 g (0,2 mol) **4** in 200 ml N-Methylpyrrolidon werden 100 g Rohprodukt **11** (ca. 0,2 mol) in 100 ml N-Methylpyrrolidon bei 5 - 10°C zugetropft. Zunächst wird 2 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend 2 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, das Filtrat mit 500 ml Acetonitril versetzt, auf 10 0°C gekühlt, abgesaugt und mit 50 ml Acetonitril nachgewaschen. Das Produkt wird mit 500 ml Methanol und 1 l Wasser versetzt, verrührt, abgesaugt, anschließend mit 300 ml Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 120 g (81%) **I-10**

15 Die rotempfindliche Schicht enthält bevorzugt Silberhalogenidkristalle mit einem Chloridanteil von wenigstens 95 mol-%, wobei es sich insbesondere um Silberchlorid-, Silberchloridbromid, Silberchloridiodid oder Silberchloridbromidiodid-Kristalle handelt. Besonders bevorzugt handelt es sich um Silberchloridbromid-Emulsionen mit einem Chloridgehalt von wenigstens 95 mol-% und insbesondere 20 von wenigstens 97 mol-%.

25 Die Silberhalogenidkristalle des erfindungsgemäßen Kopiermaterials und insbesondere die der rotempfindlichen Schicht sind bevorzugt mit Iridium dotiert. Das Iridium kann auf jede bekannte Art in die Kristalle eingebaut werden. Bevorzugt wird es als Komplexsalz in gelöster Form zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Emulsionsherstellung, insbesondere vor Abschluss der Kristallbildung, zugegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Iridium (III)- und/oder Iridium (IV)-Komplexe eingesetzt, wobei Komplexe mit Chloro-Liganden bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Hexachloro-Iridium (III)- und Hexachloro-Iridium (IV)-Komplexe. Die gegebenenfalls zum Ladungsausgleich notwendigen Gegenionen zu den Iridium-Komplexionen haben keinen Einfluß auf die erfindungsgemäße Wirkung und können frei gewählt werden.

Das Gewichtsverhältnis von Ölbildner zu Blaugrünkuppler liegt bevorzugt über 0,05 : 1 (0,05 g Ölbildner je 1 g Blaugrünkuppler), insbesondere zwischen 0,2 : 1 und 10 0,9 : 1 und besonders bevorzugt zwischen 0,3 : 1 und 0,8 : 1.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Ölbildner um ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel.

15 Geeignete hochsiedende, organische Lösungsmittel sind z. B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäurester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

20 Beispiele für besonders geeignete hochsiedende, organische Lösungsmittel sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethyl-hexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethyl-hexylbenzoat, 25 Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol, Diisopropynaphthalin, Tetradecanol, Bis-(2-ethyl-hexyl)-sebaccat, Dibutyladipat und Di-isonyladiquat.

30

Es ist besonders vorteilhaft, den Blaugrünkuppler mit dem hochsiedenden organischen Lösungsmittel zu emulgieren und das Emulgat der rotempfindlichen Schicht zuzusetzen.

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Ölbildner um ein wasserunlösliches und in organischen Lösungsmitteln lösliches Homo- oder Copolymer, im Folgenden auch einfach „das Polymer“ genannt.

Bevorzugt enthält das Polymer keine sauren Gruppen, auch Säuregruppen genannt.

10 Unter Säuregruppen sind Substituenten wie Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen oder saure Phenolgruppen zu verstehen, die einen pKa-Wert von kleiner oder gleich 10 aufweisen.

15 Bei dem wasserlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Homo- oder Copolymer handelt es sich insbesondere um ein Vinylpolymer oder einen Polyester.

Vinylpolymere können insbesondere die folgenden Monomereinheiten enthalten:

Acrylsäureester wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Amyl-acrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 5-Octylacrylat, tert-Octylacrylat, 2-Chlorethylacrylat, 2-Bromethylacrylat, 4-Chlorbutylacrylat, Cyanoethylacrylat, 2-Acetoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Benzylacrylat, Methoxybenzylacrylat, 2-Chlorcyclohexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Furfurylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenylacrylat, 5-Hydroxypentylacrylat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-iso-Propoxyacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylacrylat, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylacrylat, ω -Methoxypolyethyleneglycolacrylat (Anzahl Einheiten n = 9), 1-Brom-2-Methoxyethylacrylat und 1,1-Dichlor-2-ethoxyethylacrylat.

Methacrylsäureester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butyl-methacrylat, sec-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Chlorbenzylmethacrylat, Octylmethacrylat, 5 Stearylmethacrylat, Sulfopropylmethacrylat, N-Ethyl-N-phenylaminoethylmethacrylat, 2-(3-Phenylpropyloxy)ethylmethacrylat, Dimethylaminophenoxyethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Kresylmethacrylat, Naphthylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 10 Triethylenglycolmonomethacrylat, Dipropylenglykolmonomethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, 2-Acetoxyethylmethacrylat, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-iso-Propoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylmethacrylat, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylmethacrylat, ω -Methoxypolyethylenglycolmethacrylat (Anzahl Einheiten n = 6), Allylmethacrylat und Methacrylsäuredimethylaminoethylmethylechlorid.

15 20 **Vinylester** wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylcaproat, Vinylchloroacetat, Vinylmethoxyacetat, Vinylphenylacetat, Vinylbenzoat und Vinylsalicylat.

25 **Acrylamide** wie z. B. Acrylamid, Methylacrylamid, Ethylacrylamid, Propylacrylamid, Butylacrylamid, tert-Butylacrylamid, Cyclohexylacrylamid, Benzylacrylamid, Hydroxymethylacrylamid, Methoxyethylacrylamid, Dimethylaminoethylacrylamid, Phenylacrylamid, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, β -Cyanoethylacrylamid, N-(2-Acetoacetoxyethyl)acrylamid und Diacetoacrylamid.

30 **Methacrylamide** wie z. B. Methacrylamid, Methylmethacrylamid, Ethylmethacrylamid, Propylmethacrylamid, Butylmethacrylamid, tert-Butylmethacrylamid, Cyclohexylmethacrylamid, Benzylmethacrylamid, Hydroxymethylmethacrylamid, Methoxyethylmethacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Phenyl-

methacrylamid, Dimethylmethacrylamid, Diethylmethacrylamid, β -Cyanoethylmethacrylamid und N-(2-Acetoacetoxyethyl)methacrylamid.

5 **Olefine** wie z. B. Dicyclopentadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Isopren, Chloropren, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien.

10 **Styolverbindungen** wie z. B. Styrol, Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, iso-Propylstyrol, Chlormethylstyrol, Methoxystyrol, Acetoxyystyrol, Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Bromstyrol und Vinylbenzoësäuremethylester.

15 **Weitere Monomere** wie z. B. Butylcrotonat, Hexylcrotonat, Dimethylitaconat, Dibutylitaconat, Diethylmaleat, Dimethylmaleat, Dibutylmaleat, Diethylfumarat, Dimethylfumarat, Dibutylfumarat, Methylvinylketon, Phenylvinylketon, Methoxyethylvinylketon, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylpyrrolidon, Acrylonitril, Methacrylonitril, Vinylidenchlorid, Methylenmalonitril, und Vinyliden.

20 Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten zwei odere mehrere unterschiedliche Monomere, z. B. die vorstehend genannten, durch deren Auswahl die Eigenschaften des Polymers, z. B. dessen Kuppler-Lösungsvermögen, beeinflusst werden können. Um die Farbbildung zu verbessern, können die Copolymere auch Monomere mit sauren Gruppen enthalten, solange das Copolymer dadurch nicht wasserlöslich wird.

25 Geeignete Monomere mit sauren Gruppen sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure; Monoalkylitaconsäuresalze wie Monomethylitaconate, Monoethylitaconate, Monobutylitaconate; Monoalkylmaleinsäuresalze wie Monomethylmaleate, Monoethylmaleate, Monobutylmaleate; Citraconsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylbenzylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure; Acryloyloxyalkylsulfonsäure;

ren wie Acryloyloxymethylsulfonsäure, Acryloyloxyethylsulfonsäure, Acryloyloxypropylsulfonsäure; Methacryloyloxyalkylsulfonsäuren wie Methacryloyloxymethylsulfonsäure, Methacryloyloxyethylsulfonsäure, Methacryloyloxypropylsulfonsäure; Acrylamidoalkylsulfonsäuren wie 2-Acrylamido-2-methylethansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylbutansulfonsäure; Methacrylamidoalkylsulfonsäuren wie 2-Methacrylamido-2-methylethansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylbutansulfonsäure sowie Alkalimetallsalze, z. B. von Na und K, oder Ammoniumsalze der Säuren.

10

Bevorzugt beträgt der Anteil der wasserlöslichen Monomere am Polymer maximal 40 mol-%, insbesondere maximal 20 mol-% und besonders bevorzugt maximal 10 mol-%.

15

Von den genannten Vinyl-Monomeren sind Methacrylsäureester und Acrylamide und insbesondere Alkylacrylamide besonders bevorzugt.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Polymer um ein Polyalkylacrylamid.

20

Der erfindungsgemäße Polyester kann durch Kondensation eines Polyhydroxy-Alkohols mit einer Polycarbonsäure bzw. einem Polycarbonsäurederivat erhalten werden.

25

Als Polyhydroxyalkohole kommen z.B. Glykole oder Polyalkylenglykole der Struktur HO-R¹-OH in Frage, wobei R¹ für eine Kohlenwasserstoffkette, insbesondere eine Alkylenkette mit 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht und als Polycarbonsäuren z.B. Verbindungen der Struktur HOOC-R²-COOH bzw. deren Derivate, wobei R² für eine Einfachbindung oder eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht.

30

Geeignete Beispiele für Polyhydroxyalkohole sind z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglycol, Trimethylolpropan, 1,4-Butandiol, iso-Butylendiol, 1,5-Pentandiol, neo-Pentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, 1-Methylglycerin, Erythritol, Mannitol und Sorbitol.

Geeignete Beispiele für Polycarbonsäuren sind z. B. Oxalsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonansäure, Decandicarbonsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrachlorophthalsäure, Metaconsäure, Isopimelinsäure, Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt und Rosin-Maleinsäureanhydrid-Addukt.

Das Molekulargewicht des erfindungsgemäßen Polymers liegt bevorzugt zwischen 1.000.000 und 2.000, insbesondere zwischen 400.000 und 5.000 und besonders bevorzugt zwischen 150.000 und 10.000.

Statt eines erfindungsgemäßen Polymers kann vorteilhaft auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden, wobei die Mischung auch andere als die erfindungsgemäßen Polymere enthalten kann, solange deren Anteil so niedrig ist, dass die erfindungsgemäßen Vorteile erhalten bleiben.

Geeignete erfindungsgemäße Polymere sind im Folgenden aufgeführt. Bei Copolymeren sind die molaren Anteile der unterschiedlichen Monomeren angegeben. Fehlt die Angabe, ist der Anteil jedes Monomers gleich.

P-1 Polyvinylacetat

P-2 Polyvinylpropionat

P-3 Polymethylmethacrylat

- P-4 Polyethylmethacrylat
- P-5 Polyethylacrylat
- P-6 Polyheptylacrylate
- P-7 Polybutylacrylat
- 5 P-8 Polybutylmethacrylat
- P-9 Polyisobutylmethacrylat
- P-10 Polyisopropylmethacrylat
- P-11 Polyoctylacrylat
- P-12 Polyhexadecylacrylat
- 10 P-13 Polyhexylacrylat
- P-14 Polyisobutylacrylat
- P-15 Polyisopropylacrylat
- P-16 Poly-3-methoxybutylacrylat
- P-17 Poly-2-methoxyethylacrylat
- 15 P-18 Poly-4-methoxyphenylacrylat
- P-19 Poly-3-methoxypropylacrylat
- P-20 Polymethylacrylat
- P-21 Polydecylmethacrylat
- P-22 Polydodecylmethacrylat
- 20 P-23 Polydiethylaminoethylmethacrylat
- P-24 Polyethylmethacrylat
- P-25 Polyhexadecylmethacrylat
- P-26 Polyhexylmethacrylat
- P-27 Polydimethylaminoethylmethacrylat
- 25 P-28 Poly-3,3-dimethylbutylmethacrylat

P-29 Poly-3,3-dimethyl-2-butylmethacrylat

P-30 Poly-3,5,5-trimethylhexylmethacrylat

P-31 Polyoctadecylmethacrylat

P-32 Polytetradecylmethacrylat

5 P-33 Polypentylacrylat

P-34 Polypentylmethacrylat

P-35 Polyethylethoxycarbonylmethacrylat

P-36 Poly-N-sec-butylacrylamid

P-37 Poly-N-tert-butylacrylamid

10 P-38 Polyethylethacrylat

P-39 Polycyclohexylmethacrylat

P-40 Poly-tert-butylmethacrylat

P-41 Poly-iso-butylchloroacrylat

P-42 Poly-N-tert-butylmethacrylamid

15 P-43 Polymethylphenylacrylat

P-44 Polybenzylacrylat

P-45 Poly-sec-butylacrylat

P-46 Poly-tert-butylacrylat

P-47 Poly-2-tert-butylphenylacrylat

20 P-48 Poly-4-tert-butylphenylacrylat

P-49 Poly-2-methylbutylacrylat

P-50 Poly-3-methylbutylacrylat

P-51 Poly-1,3-dimethylbutylacrylat

P-52 Poly-2-methylpentylacrylat

25 P-53 Polyphenylacrylat

P-54 Polypropylacrylat

P-55 Poly-m-toluolylacrylat

P-56 Poly-o-toluolylacrylat

P-57 Poly-p-toluolylacrylat

5 P-58 Poly-N-butylacrylamid

P-59 Poly-N,N-dibutylacrylamid

P-60 Poly-N-iso-hexylacrylamid

P-61 Poly-N-iso-octylacrylamid

P-62 Poly-N-methyl-N-phenylacrylamid

10 P-63 Polybenzylmethacrylat

P-64 Poly-2-N-tert-butylaminoethylmethacrylat

P-65 Poly-sec-butylmethacrylat

P-66 Ethylenglycol-Sebacinsäure-Polyester

P-67 Vinylacetat-Vinylalcohol-Copolymer (95/5)

15 P-68 Butylacrylat-Acrylamid-Copolymer (95/5)

P-69 Stearylmethacrylat-Acrylicsäure-Copolymer (90/10)

/ P-70 Methylmethacrylat-Styrol-Copolymer (90/10)

P-71 Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymer (50/50)

P-72 Butylmethacrylat-Methylmethacrylat-Styrol-Copolymer (50/30/20)

20 P-73: Vinylacetat-Acrylamid-Copolymer (85:15)

P-74 Diacetonacrylamid-Methylmethacrylat-Copolymer (50/50)

P-75 Methylvinylketon-iso-Butylmethacrylat-Copolymer (55/45)

P-76 Ethylmethacrylat-Butylacrylat (70/30)

P-77 Diacetonacrylamid-Butylacrylat-Copolymer (60/40)

25 P-78 Methylmethacrylat-Styrol-Diacetonacrylamid-Copolymer (40/40/20)

P-79 Butylacrylat-Styrol-Diacetonacrylamid-Copolymer (70/20/10)

P-80 Methylmethacrylat-Styrol-Vinylsulfonamid-Copolymer (70/20/10)

P-81 Butylacrylat-Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymer (35/35/30)

P-82 Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-iso-Butylmethacrylat-Acrylsäure-
5 Copolymer (37/29/25/9)

P-83 Butylmethacrylat-Acrylsäure-Copolymer (95/5)

P-84 Methylmethacrylat-Acrylsäure-Copolymer (95/5)

P-85 Butylmethacrylat-Methylmethacrylat-Benzylmethacrylat-Acrylsäure-
Copolymer (35/35/25/5)

10 P-86 Cyclohexylmethacrylat-Methylmethacrylat-Propylmethacrylat-Copolymer
(37/29/34)

P-87 Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymer (65/35)

P-88 Vinylacetat-Vinylpropionat-Copolymer (75/25)

P-89 Butylmethacrylat-Styrol-Copolymer (90/10)

15 P-90 N-tert-Butylacrylamid-Methylmethacrylat-Copolymer (60/40)

P-91 N-tert-Butylacrylamid-Ethylacrylat-Copolymer (50/50)

P-92 Methylmethacrylat-Hexylmethacrylat-Copolymer (70/30)

P-93 Poly-N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid

P-94 Poly-N-octylmethacrylamid

20 P-95 N,N-Diethylacrylamid-Butylacrylat-Copolymer (40/60)

P-96 N,N-Diethylacrylamid-2-Butoxyethylacrylat-Copolymer (65/35)

P-97 N-tert-Butylacrylamid-Butylacrylat-Copolymer (60/40)

P-98 N-tert-Octylacrylamid-2-Ethylhexylacrylat-Copolymer (65/35)

P-99 N,N-Dibutylacrylamid-Dibutylmaleinsäure-Copolymer (75/25)

25 P-100 N-tert-Butylacrylamid-Butylacrylat-Copolymer (45/55)

P-101 N-Octyl-N-ethylacrylamid-Ethylacrylat-Copolymer (45/55)

P-102 N-Butylmethacrylamid-2-Ethylhexylacrylat-Copolymer (90/10)

P-103 N,N-Dibutylmethacrylamid-Propylacrylat-Copolymer (80/20)

P-104 N-(2-Phenylethyl)acrylamid-Butylacrylat-Copolymer (25/75)

P-105 N-Acryloylmorpholine-2-Ethoxyethylacrylat-Copolymer (40/60)

P-106 N-Methyl-N'-acryloylpiperazin-Butylacrylat-Copolymer (15/85)

5 P-107 N-Acryloylpiperidin-2-Butoxyethylacrylat-Copolymer (40/60)

P-108 N-(1,1-Dimethyl-3-hydroxybutyl)acrylamid-2-Ethylhexylethacrylat-Copolymer (75/25)

P-109 N-Acryloylpiperidin-Butylacrylat-Copolymer (50/50)

P-110 N-(p-Hydroxyphenyl)acrylamid-Butylacrylat-Copolymer (25/75)

10 P-111 N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid-Butylacrylat-Copolymer (35/65)

P-112 N-Methyl-N'-methacryloylpiperazin-2-Ethoxyethylacrylat-Copolymer (40/60)

P-113 N-tert-Butylacrylamid-Butylacrylat-2-Ethoxyethylacrylat-Copolymer (55/25/20)

15 P-114 1,6-Hexandiol-Ascorbinsäure-Sebacinsäure-Polyester

P-115 Diethylenglycol-Adipinsäure-Polyester

P-116 Trimethylolpropan-Adipinsäure-Phthalsäure-Polyester

P-117 Diethylenglycol-Trimethylolpropan-Adipinsäure-Polyester

20 P-118 Ethylenglycol-Adipinsäure-Polyester

P-119 Ethylenglycol-1,4-Butandiol-Adipinsäure-Polyester

P-120 1,4-Bis(β-hydroxyethoxy)benzol-Sebacinsäure-Polyester

P-121 Ethylenglycol-Azelainsäure-Polyester

P-122 1,4-Butandiol-Adipinsäure-Polyester

25 Der Blaugrünkuppler wird bevorzugt mit dem Polymer emulgiert und das Emulgat der rotempfindlichen Schicht zugesetzt.

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die rotempfindliche Schicht ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel und das Polymer. Das Gewichtsverhältnis von organischem Lösungsmittel zu Polymer kann in weiten Bereichen variiert werden, bevorzugt liegt es zwischen 0,02 g Lösungsmittel zu 1 g Polymer bis 100 g Lösungsmittel zu 1 g Polymer, insbesondere zwischen 0,5 g Lösungsmittel zu 1 g Polymer bis 3 g Lösungsmittel zu 1 g Polymer.

10 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird der Blaugrünkuppler mit dem Polymer und dem hochsiedenden organischen Lösungsmittel emulgiert und das Emulgat der rotempfindlichen Schicht zugesetzt.

15 Zur Herstellung der vorstehend genannten Emulgat wird der erfindungsgemäße Blaugrünkuppler in dem Ölbildner gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wässrigen Bindemittellösung, üblicherweise eine Gelatinelösung, emulgiert und liegen nach Einbringung in die fotografischen Schichten und deren Trocknung als feine Tröpfchen in einem Durchmesser zwischen 0,05 und 0,8 μm in den Schichten vor. Weitere Methoden zur Herstellung der Emulgat finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, wobei die Bildinformation auf ein Kopiermaterial aufbelichtet und das Material anschließend seinem Typ entsprechend verarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Kopiermaterial verwendet wird.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Farbnegativ digitalisiert und die Belichtung mit einem scannend arbeitenden Kopiergerät, besonders bevorzugt mit einem Laser-Belichter, durchgeführt.

30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Belichtung mit einem analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt, beson-

ders bevorzugt mit einem Kopiergerät, mit dem über 1000 Kopien pro Stunde aufbelichten werden können.

Beispiele für farbfotografische Kopiermaterialien sind farbfotografisches Papier,
5 farbumkehrfotografisches Papier, halbtransparentes Displaymaterial und farbfotografisches Materialien mit verformbarer Unterlage z.B. aus PVC. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995), Research Disclosure 38957 (1996) und Research Disclosure 40145 (1997).

10 Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil
15 XV (1996), S. 627 dargestellt.

Die farbfotografischen Kopiermaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Kopiermaterials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

25 Farbfotografisches Papier und farbfotografisches Displaymaterial weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blau-grünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; eine Gelbfilterschicht ist nicht erforderlich.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können Farbpapiere auch anders sensibilisierte Zwischenschichten enthalten, über die die Gradation beeinflusst werden kann.

5

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

10

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

15

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

25

Als Rotsensibilisatoren für die rotempfindliche Schicht können darüber hinaus Pentamethincyanine mit Naphthothiazol, Naphthoxazol oder Benzthiazol als basische Endgruppen verwendet werden, welche mit Halogen, Methyl- oder Methoxygruppen substituiert und 9,11-alkylen-, insbesondere 9,11-neopentylen-verbrückt sein können. Die N,N'-Substituenten können C₄-C₈-Alkylgruppen sein. Die Methinkette kann zusätzlich noch Substituenten tragen. Es können auch Pentamethine mit nur einer Methylgruppe am Cyclohexenring verwendet werden. Der Rotsensibilisator kann durch Zusatz heterocyclischer Mercaptoverbindungen supersensibilisiert und stabilisiert werden.

30

Die rotempfindliche Schicht kann zusätzlich zwischen 390 und 590 nm, bevorzugt bei 500 nm spektral sensibilisiert sein, um so eine verbesserte Differenzierung der Rottöne zu bewirken.

Die Spektralsensibilatoren können in gelöster Form oder als Dispergat der fotografischen Emulsion zugesetzt werden. Sowohl Lösung als auch Dispergat können Zusätze, wie Netzmittel oder Puffer, enthalten.

5 Der Spektralsensibilisator oder eine Kombination von Spektralsensibilatoren kann vor, während oder nach der Emulsionsbereitung zugesetzt werden.

10 Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 Mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 Mol-% AgCl.

15 Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt für Kopiermaterialien vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 440 bis 450 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 625 bis 670 nm.

25 Die in Kopiermaterialien in Zuordnung zu einer blauempfindlichen Schicht üblicherweise eingesetzten Gelbkuppler sind fast durchweg Zweiäquivalentkuppler der Pivaloylacetanilid- und Cyclopropylcarbonylacetanilidreihe.

25 Die in Kopiermaterialien üblichen Purpurkuppler sind fast durchweg solche aus der Reihe der Anilinopyrazolone, der Pyrazolo[5,1-c](1,2,4)triazole oder der Pyrazolo[1,5-b](1,2,4)triazole.

30 Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

5

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, DMin-Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

10

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

15

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

20

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

25

Beispiele**Emulsionen**

5

Herstellung der Silberhalogenidemulsionen**Mikratemulsion (EmM1) (Dotierungsreie Mikratemulsion)**

10

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 01	5500 g 700 g 5 g 20 g	Wasser Gelatine n-Decanol NaCl
Lösung 02	9300 g 1800 g	Wasser NaCl
Lösung 03	9000 g 5000 g	Wasser AgNO ₃

15

Lösungen 02 und 03 werden bei 40°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 5,3 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Fällung werden pAg-Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H₂SO₄ in den Fällungskessel konstant eingehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 50°C ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispergierung beträgt die Korngröße 0,13 µm.

20

Rotempfindliche Emulsion EmR1

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 11	1100 g 136 g 1 g 4 g 195 g	Wasser Gelatine n-Decanol NaCl EmM1
Lösung 12	1860 g 360 g 56 μ g	Wasser NaCl K_2IrCl_6
Lösung 13	1800 g 1000 g	Wasser $AgNO_3$

5

Lösungen 12 und 13 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 50 Minuten die

10 Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 12 und 13 linear von 4 ml/min bis 36 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 40 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,48 μ m erhalten. Die Menge von AgCl in der

15 Emulsion wird im Folgenden auf $AgNO_3$ umgerechnet. Das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g $AgNO_3$ enthält.

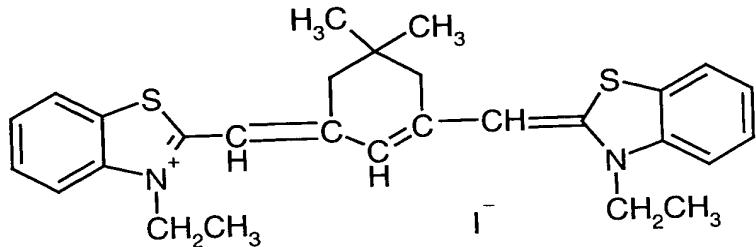
15

20

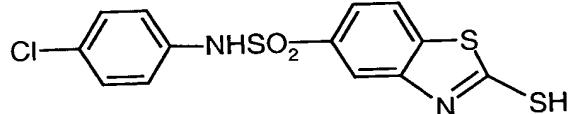
Die Emulsion wird bei pH = 5,0 mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und Na₂S₂O₃ 2 Stunden bei einer Temperatur von 75°C chemisch gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 40°C mit 75 µmol der Verbindung (RS-1) pro mol AgCl spektral sensibilisiert und mit 2,5 mmol (ST-1) pro mol AgNO₃ stabilisiert. Anschließend werden 3 mmol KBr zugesetzt.

5

RS-1:

I⁻

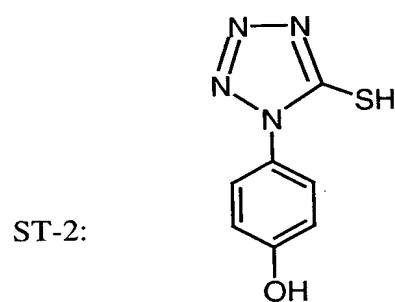
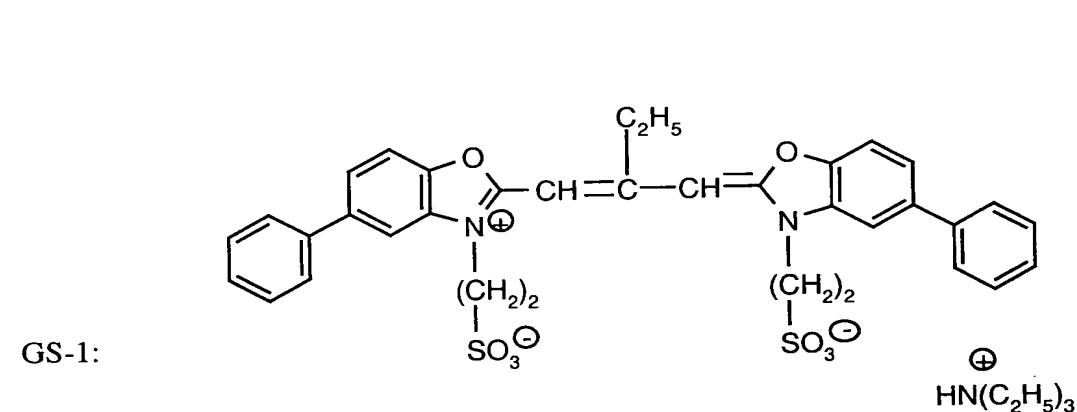
ST-1:



10

Grünempfindliche Emulsion EmG1

Fällung, Entsalzung und Redispergierung erfolgen wie bei der rotempfindlichen Emulsion EmR1. Die Emulsion wird bei einem pH von 5,0 mit Gold(III)chlorid und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 50°C mit 0,6 mmol der Verbindung (GS-1) pro Mol AgCl spektral sensibilisiert, mit 1,2 mmol der Verbindung (ST-2) stabilisiert und anschließend mit 1 mmol KBr versetzt.



Blauempfindliche Emulsion EmB1

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 21	5500 g 680 g 5 g 20 g 180 g	Wasser Gelatine n-Decanol NaCl EmM1
Lösung 22	9300 g 1800 g	Wasser NaCl
Lösung 23	9000 g 5000 g	Wasser AgNO ₃

5

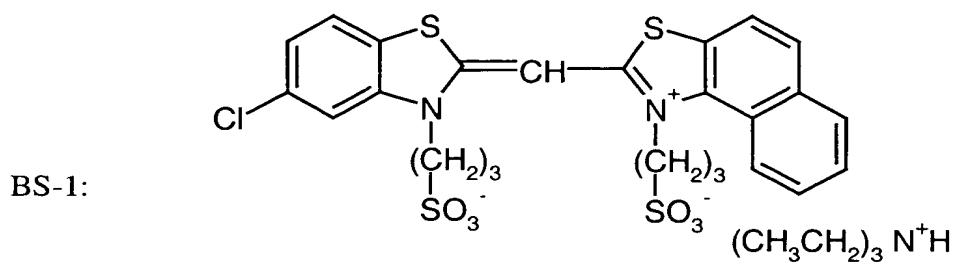
10

15

Lösungen 22 und 23 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung 10 Lösung 21 gegeben. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 22 und 23 linear von 10 ml/min bis 90 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 100 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,85 µm erhalten. Das Gelatine / AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser 15 redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.

20

Die Emulsion wird bei einem pH von 5,0 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na₂S₂O₃-Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 0,3 mmol der Verbindung BS-1 spektral sensibilisiert, mit 0,5 mmol der Verbindung (ST-3) stabilisiert und anschließend mit 0,6 mmol KBr versetzt.



Schichtaufbau

Beispiel 1

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

10

Schichtaufbau 101

Schicht 1: (Substratschicht)
0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion EmB1 (99,94 Mol-% Chlorid, 0,06 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,85 µm) aus 0,4 g AgNO₃.

1,25 g Gelatine
0,30 g Gelbkuppler GB-1
0,20 g Gelbkuppler GB-2
0,30 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 g Stabilisator ST-4

Schicht 3: (Zwischenschicht)
0,10 g Gelatine
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,12 g TKP

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünempfindliche Silberhalogenidemulsion EmG1 (99,9 Mol-% Chlorid, 0,1 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48 μm) aus 0,2 g AgNO₃.

1,10 g Gelatine
0,05 g Purpurkuppler PP-1
0,10 g Purpurkuppler PP-2
0,15 g Stabilisator ST-5
0,20 g Stabilisator ST-6
0,40 g TKP

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,25 g TKP

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotempfindliche Silberhalogenidemulsion EmR1 (99,7 Mol-% Chlorid, 0,3 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48 μm) aus 0,28 g AgNO₃.

1,00 g Gelatine
0,40 g Blaugrünkuppler laut Tabelle 1
0,40 g Ölbildner nach Tabelle 1

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,15 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine
0,05 g Weißtöner W-1
0,07 g Polyvinylpyrrolidon
1,20 ml Silikonöl
2,50 mg Abstandshalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 μm
0,30 g Soforthärtungsmittel H-1

Die weiteren Schichtaufbauten unterscheiden sich von 101 durch die in Tabelle 1 für Schicht 6 angegebenen Blaugrünkuppler, Ölbildner sowie Ölbildermengen. Die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an diesen Schichtaufbauten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Chemische Verarbeitung

Alle Proben wurden wie folgt verarbeitet.

10

a) Farbentwickler 45 s 35°C

Triethanolamin	9,0 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
Diethylenglykol	0,05 g

15

3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-	
sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g

Kaliumsulfit	0,2 g
Triethylenglykol	0,05 g

Kaliumcarbonat	22 g
----------------	------

20

Kaliumhydroxid	0,4 g
----------------	-------

Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
---	-------

Kaliumchlorid	2,5 g
---------------	-------

1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-	
trinatriumsalz	0,3 g

25

auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0

b) Bleichfixierbad 45 s 35°C

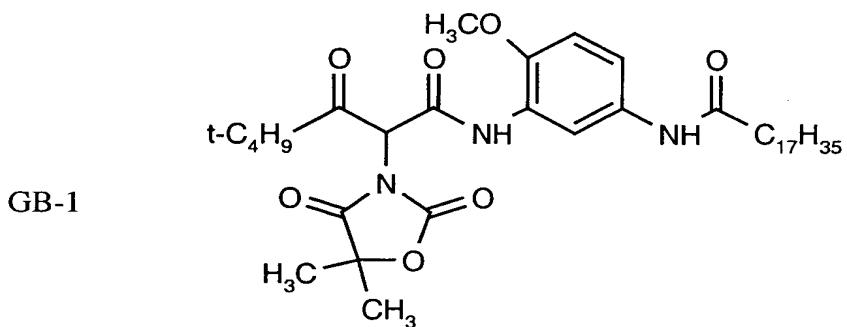
Ammoniumthiosulfat	75 g
Natriumhydrogensulfit	13,5 g
Ammoniumacetat	2,0 g
5 Ethyldiamintetraessigsäure	
(Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
Ammoniak 25 %ig	9,5 g

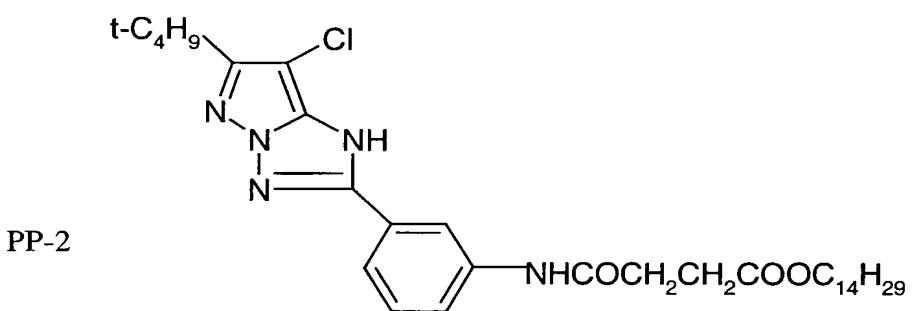
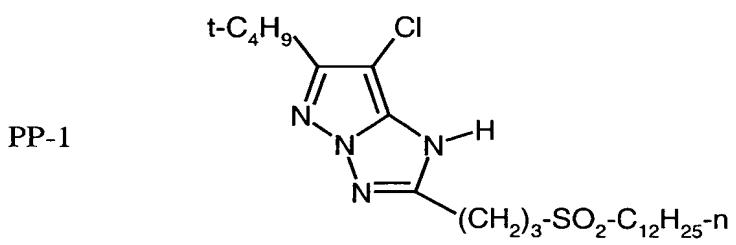
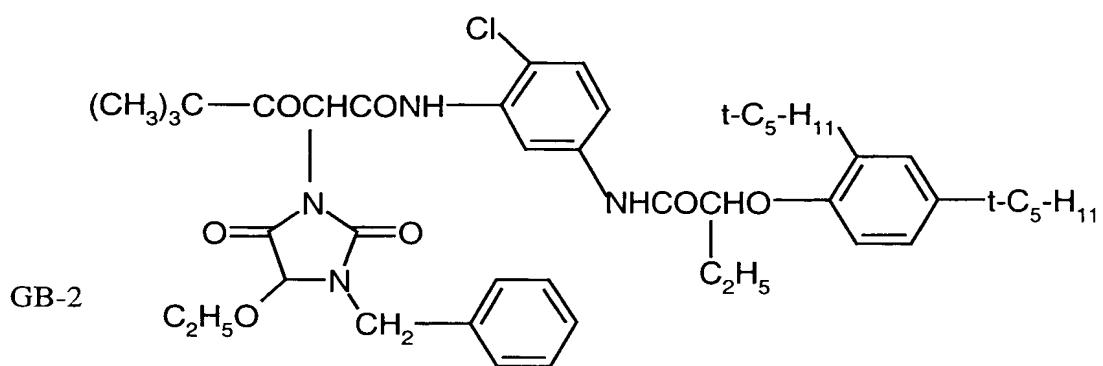
auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5

c) Wässern 2 min 33°C10 d) Trocknen

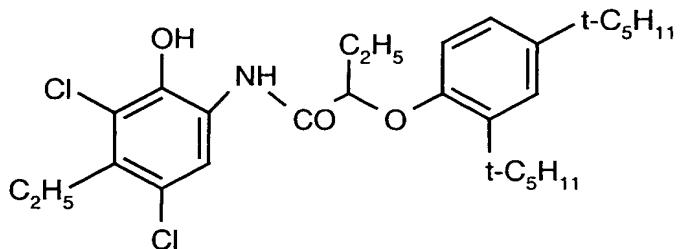
Anschließend werden die prozentualen Purpur-Nebendichten bei der Blaugründichte $D_{bg} = 1,0$ bestimmt (ND_{pp}). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

15 In Beispiel 1 werden folgende Verbindungen verwendet:

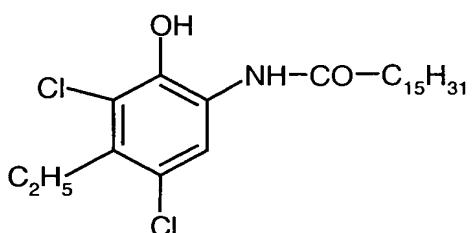




BG-1

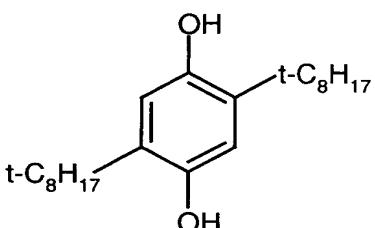


BG-2



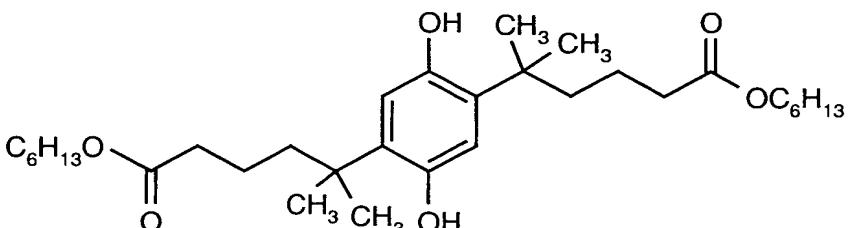
5

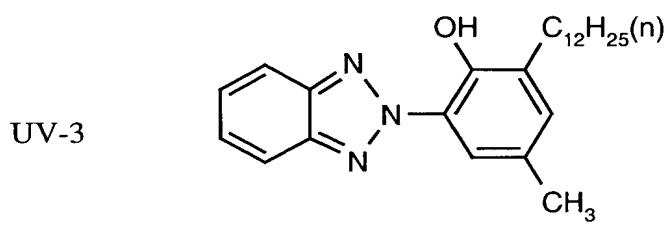
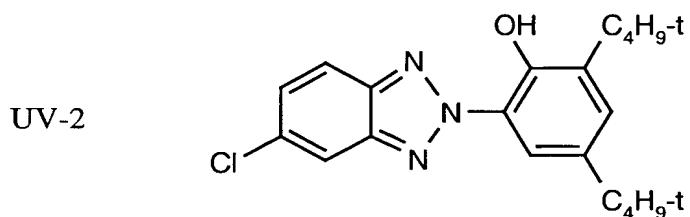
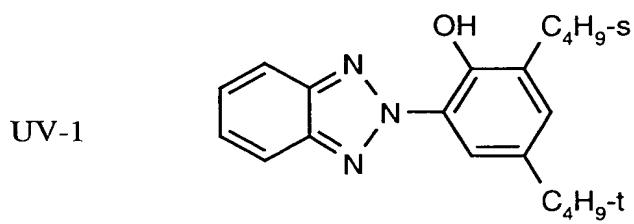
SC-1



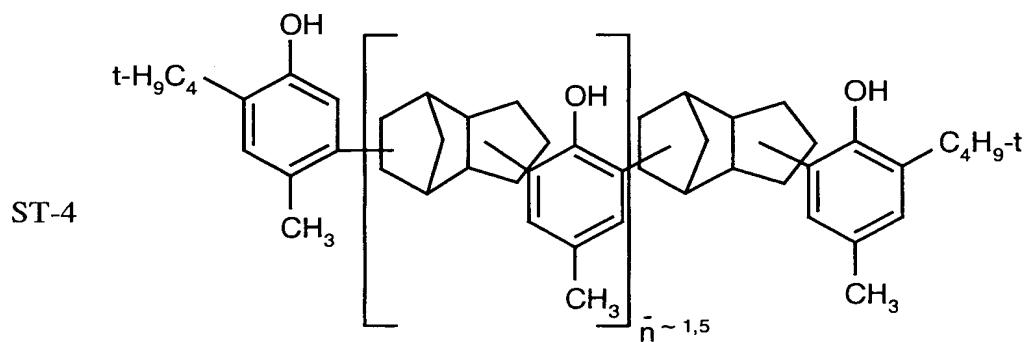
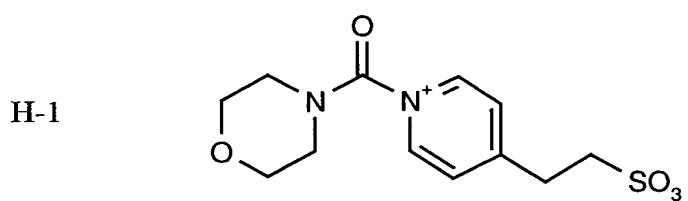
SC-2

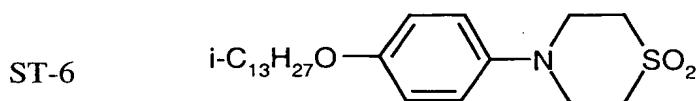
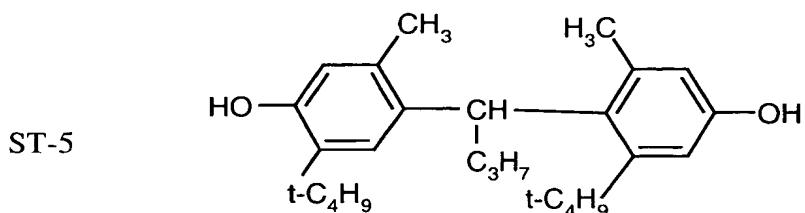
10



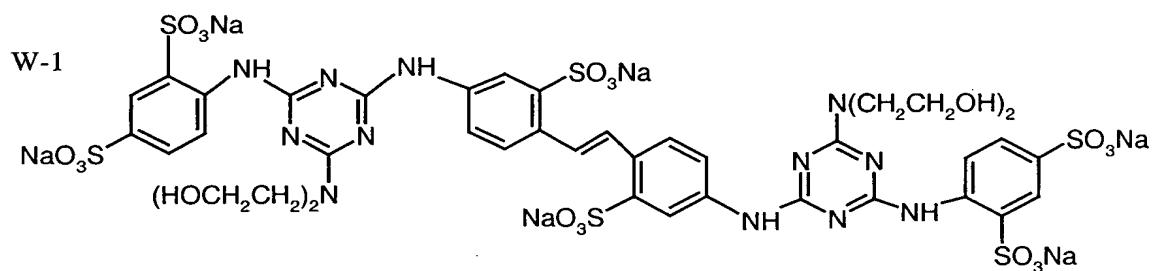


5





5



10

Tabelle 1

Schicht- aufbau	Bg-Kuppler	Ölbildner	Ölbildner- menge (g)	Ölbildner- Kuppler- Verhältnis	Nebendichte ND _{pp} (%)	
101	BG-1/BG-2 (1 : 3)	TKP	0,8	2 : 1	28,5	Vergleich
102	BG-1/BG-2 (1 : 3)	TKP	0,6	1,5 : 1	28,9	Vergleich
103	BG-1/BG-2 (1 : 3)	TKP	0,3	0,75 : 1	29,8	Vergleich
104	BG-1/BG-2 (1 : 3)	TKP	0,2	0,5 : 1	32,7	Vergleich
105	I-10	TKP	0,8	2 : 1	30,1	Vergleich

Fortsetzung von Tabelle 1

Schicht- aufbau	Bg-Kuppler	Ölbildner	Ölbildner- menge (g)	Ölbildner- Kuppler- Verhältnis	Nebendichte ND _{pp} (%)	
106	I-10	TKP	0,6	1,5 : 1	26,2	Vergleich
107	I-10	TKP	0,3	0,75 : 1	22,7	Erfindung
108	I-10	TKP	0,2	0,5 : 1	22,0	Erfindung
109	I-1	DBP	0,8	2 : 1	28,4	Vergleich
110	I-1	DBP	0,6	1,5 : 1	25,1	Vergleich
111	I-1	DBP	0,3	0,75 : 1	22,5	Erfindung
112	I-1	DBP	0,2	0,5 : 1	21,9	Erfindung
113	I-33	TKP	0,8	2 : 1	28,6	Vergleich
114	I-33	TKP	0,6	1,5 : 1	26,3	Vergleich
115	I-33	TKP	0,3	0,75 : 1	22,2	Erfindung
116	I-33	TKP	0,2	0,5 : 1	20,9	Erfindung
117	I-33	TKP	0,1	0,25 : 1	21,0	Erfindung
118	I-33	P-122	0,3	0,75 : 1	21,8	Erfindung
119	I-33	P-91/TKP (1:1)	0,3	0,75 : 1	21,3	Erfindung

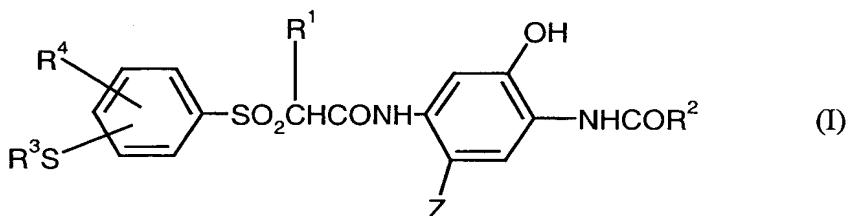
Bei dem in der Tabelle „DBP“ genannten Ölbildner handelt es sich um Dibutylphthalat.

5 Wie aus Tabelle 1 klar hervorgeht, wird durch Verringerung der Ölbildnermenge die Farbwiedergabe der erfundungsgemäßen Blaugrünkuppler im Gegensatz zu den Vergleichskupplern überraschenderweise deutlich verbessert und erfüllt so auch höchste Ansprüche.

Patentansprüche

1. Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens 5 einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht wenigstens einen Ölbildner enthält, der Blaugrünkuppler der Formel

10



entspricht, worin

15

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R² eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

R³ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

20

R⁴ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

25

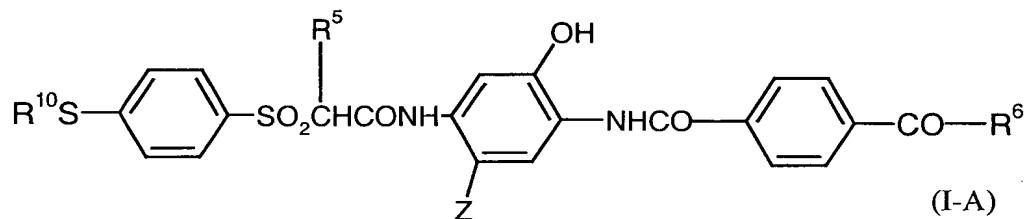
Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

und das Gewichtsverhältnis von Ölbildner zu Blaugrünkuppler kleiner als 1 : 1 ist.

5 2. Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Colornegativ-Material handelt.

3. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel

10



entspricht, worin

15 R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^6 OR^7 oder NR^8R^9 ,

20 R^7 eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^8 eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

25 R^9 ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^{10} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

5 wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen R⁷ bis R¹⁰ in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

10 4. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ölbildner um ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel und/oder ein Polymer handelt.

15 5. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Ölbildner zu Blaugrünkuppler wenigstens 0,05 : 1 beträgt.

20 6. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ölbildner um ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel handelt.

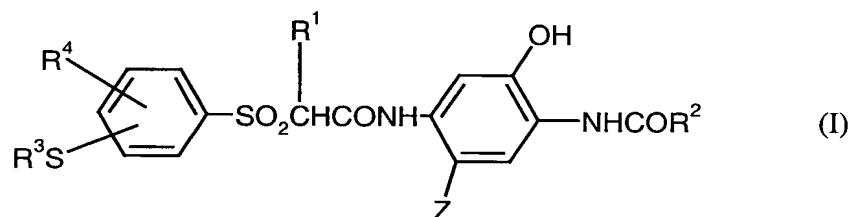
25 7. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer um ein wasserunlösliches und in organischen Lösungsmitteln lösliches Homo- oder Copolymer handelt.

8. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen.

9. Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, wobei die Bildinformation auf ein Kopiermaterial aufbelichtet und das Material anschließend seinem Typ entsprechend verarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbnegativ digitalisiert wird und die Belichtung mit einem scannend arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einem analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.

Farbfotografisches Kopiermaterial**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht wenigstens einen Ölbildner enthält, der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^2 eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

R^3 eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R^4 eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-,

Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

und das Gewichtsverhältnis von Ölbildner zu Blaugrünkuppler kleiner als 1 : 1 ist, zeichnet sich durch eine hervorragende Farbwiedergabe aus.